

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号
特許第4666338号
(P4666338)

(45) 発行日 平成23年4月6日 (2011.4.6)

(24) 登録日 平成23年1月21日 (2011.1.21)

(51) Int.Cl.

F I

C O 9 K 11/06 (2006.01)

C O 8 F 30/02 (2006.01)

H O 1 L 51/50 (2006.01)

C O 9 K 11/06 6 8 0

C O 8 F 30/02

H O 5 B 33/14 B

請求項の数 12 (全 31 頁)

(21) 出願番号	特願2004-132324 (P2004-132324)	(73) 特許権者	000002004
(22) 出願日	平成16年4月28日 (2004.4.28)		昭和電工株式会社
(65) 公開番号	特開2004-346312 (P2004-346312A)		東京都港区芝大門1丁目13番9号
(43) 公開日	平成16年12月9日 (2004.12.9)	(74) 代理人	100081086
審査請求日	平成19年1月26日 (2007.1.26)		弁理士 大冢 邦久
(31) 優先権主張番号	特願2003-125777 (P2003-125777)	(74) 代理人	100121050
(32) 優先日	平成15年4月30日 (2003.4.30)		弁理士 林 篤史
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(72) 発明者	高橋 良明
			千葉県千葉市緑区大野台1丁目1番1号
			昭和電工株式会社 研究開発センター内
		(72) 発明者	田口 勇
			千葉県千葉市緑区大野台1丁目1番1号
			昭和電工株式会社 研究開発センター内

最終頁に続く

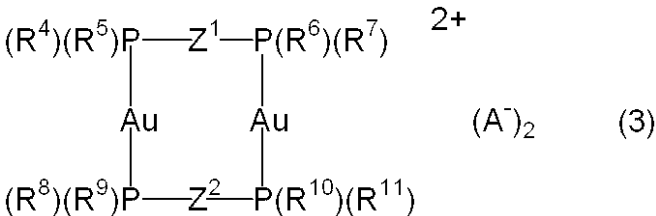
(54) 【発明の名称】 金錯体構造を有する有機高分子発光素子材料および有機高分子発光素子

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

金錯体構造を側鎖または架橋基の一部として有し、少なくとも一つの配位子がビニル基、アリル基、アルケニル基、アルケノイルオキシ基、(メタ)アクリロイルオキシアルキルカルバメート基、スチリル基、またはビニルアミド基から選ばれる炭素-炭素二重結合を有する有機基を置換基として有する配位子である重合性金錯体を含む組成物をラジカル重合することによって得られ、前記重合性金錯体が、下記式(3)

【化1】



〔式中、 $R^4 \sim R^7$ はそれぞれ独立して、水素原子、置換基を有していてもよい炭素数1～15のアルキル基、置換基を有していてもよい環状構造を有する炭素数3～15のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数2～15のアルケニル基、置換基を有していてもよい炭素数1～15のアルコキシ基、置換基を有していてもよい炭素数6～15のアリール基、置換基を有していてもよい炭素数3～15のヘテロアリール基、または置換基を有していてもよい炭素数6～15のアリールオキシ基を表わし、

Z^1 は置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 20 のアルキレン基、置換基を有していてもよい炭素数 3 ~ 15 の環状構造を有するアルキレン基、または置換基を有していてもよい炭素数 6 ~ 20 のアリーレン基を表わし、

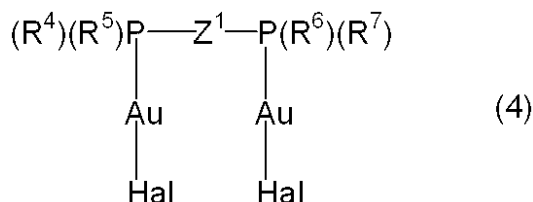
$R^8 \sim R^{11}$ はそれぞれ独立して、水素原子、置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 15 のアルキル基、置換基を有していてもよい環状構造を有する炭素数 3 ~ 15 のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数 2 ~ 15 のアルケニル基、置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 15 のアルコキシ基、置換基を有していてもよい炭素数 6 ~ 15 のアリール基、置換基を有していてもよい炭素数 3 ~ 15 のヘテロアリール基、または置換基を有していてもよい炭素数 6 ~ 15 のアリールオキシ基を表わし、

Z^2 は置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 20 のアルキレン基、置換基を有していてもよい炭素数 3 ~ 15 の環状構造を有するアルキレン基、または置換基を有していてもよい炭素数 6 ~ 20 のアリーレン基を表わし、 A^- は一価の陰イオンを表わす。

ただし、 $R^4 \sim R^{11}$ および $Z^1 \sim Z^2$ の少なくとも一つは重合性官能基としての炭素 - 炭素二重結合を有する。)で示される構造、

式 (4)

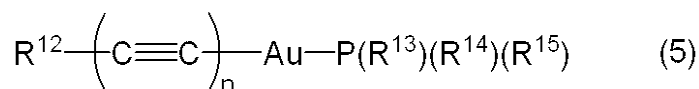
【化 2】



〔式中、 $R^4 \sim R^7$ および Z^1 は前記と同じ意味を表わし、 Hal はハロゲン原子を表わす。ただし、 $R^4 \sim R^7$ および Z^1 の少なくとも一つは重合性官能基としての炭素 - 炭素二重結合を有する。〕で示される構造、

式 (5)

【化 3】



〔式中、 R^{12} は、水素原子、シアノ基、炭素数 3 ~ 20 のシリル基、置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 15 アルキル基、置換基を有していてもよい環状構造を有する炭素数 3 ~ 15 のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数 2 ~ 15 のアルケニル基、置換基を有していてもよい炭素数 6 ~ 15 のアリール基、置換基を有していてもよい炭素数 3 ~ 15 のヘテロアリール基、炭素数 1 ~ 15 のアシル基、カルボキシシル基、炭素数 2 ~ 15 のアルコキシカルボニル基を表わし、

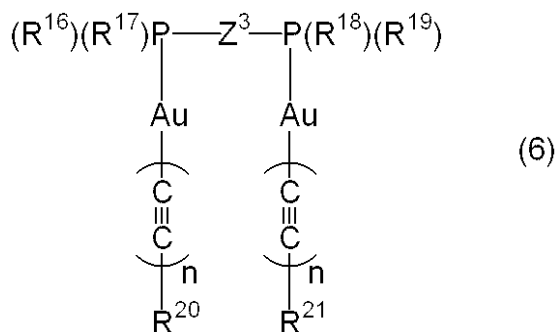
$R^{13} \sim R^{15}$ はそれぞれ独立して、水素原子、置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 15 のアルキル基、置換基を有していてもよい環状構造を有する炭素数 3 ~ 15 のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数 2 ~ 15 のアルケニル基、置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 15 のアルコキシ基、置換基を有していてもよい炭素数 6 ~ 15 のアリール基、置換基を有していてもよい炭素数 3 ~ 15 のヘテロアリール基、または置換基を有していてもよい炭素数 6 ~ 15 のアリールオキシ基を表わし、

n は 1 ~ 5 の整数を表わす。

ただし、 $R^{12} \sim R^{15}$ の少なくとも一つは重合性官能基としての炭素 - 炭素二重結合を有する。)で示される構造、

式 (6)

【化 4】



10

〔式中、 $R^{16} \sim R^{19}$ はそれぞれ独立して、水素原子、置換基を有していてもよい炭素数 1 ～ 15 のアルキル基、置換基を有していてもよい環状構造を有する炭素数 3 ～ 15 のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数 2 ～ 15 のアルケニル基、置換基を有していてもよい炭素数 1 ～ 15 のアルコキシ基、置換基を有していてもよい炭素数 6 ～ 15 のアリール基、置換基を有していてもよい炭素数 3 ～ 15 のヘテロアリール基、または置換基を有していてもよい炭素数 6 ～ 15 のアリールオキシ基を表わし、

Z^3 は置換基を有していてもよい炭素数 1 ～ 20 のアルキレン基、置換基を有していてもよい炭素数 3 ～ 15 の環状構造を有するアルキレン基、または置換基を有していてもよい炭素数 6 ～ 20 のアリーレン基を表わし、

$R^{20} \sim R^{21}$ はそれぞれ独立して、水素原子、シアノ基、炭素数 3 ～ 20 のシリル基、置換基を有していてもよい炭素数 1 ～ 15 アルキル基、置換基を有していてもよい環状構造を有する炭素数 3 ～ 15 のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数 2 ～ 15 のアルケニル基、置換基を有していてもよい炭素数 6 ～ 15 のアリール基、置換基を有していてもよい炭素数 3 ～ 15 のヘテロアリール基、炭素数 1 ～ 15 のアシル基、カルボキシ基、炭素数 2 ～ 15 のアルコシカルボニル基を表わし、 R^{20} と R^{21} は置換基を有していてもよい炭素数 1 ～ 20 のアルキレン基、置換基を有していてもよい炭素数 3 ～ 15 の環状構造を有するアルキレン基、または置換基を有していてもよい炭素数 6 ～ 20 のアリーレン基を介して連結していてもよく、

20

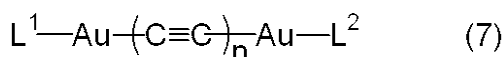
n は 1 ～ 5 の整数を表わす。

ただし、 $R^{16} \sim R^{21}$ および Z^3 の少なくとも一つは重合性官能基としての炭素 - 炭素二重結合を有する。〕で示される構造、

30

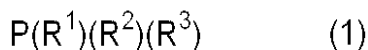
式 (7)

【化 5】



〔式中、 L^1 、 L^2 は単座または二座の配位子を表わし、 L^1 と L^2 のうち少なくとも一つは式 (1)

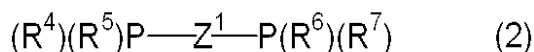
【化 6】



40

〔式中、 $R^1 \sim R^3$ はそれぞれ独立して、水素原子、置換基を有していてもよい炭素数 1 ～ 15 のアルキル基、置換基を有していてもよい環状構造を有する炭素数 3 ～ 15 のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数 2 ～ 15 のアルケニル基、置換基を有していてもよい炭素数 1 ～ 15 のアルコキシ基、置換基を有していてもよい炭素数 6 ～ 15 のアリール基、置換基を有していてもよい炭素数 3 ～ 15 のヘテロアリール基、または置換基を有していてもよい炭素数 6 ～ 15 のアリールオキシ基を表わす。〕または式 (2)

【化 7】



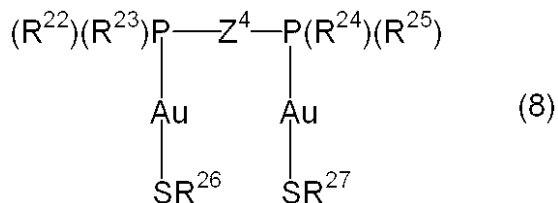
〔式中、 $R^4 \sim R^7$ および Z^1 は前記と同じ意味を表わす。〕で示される有機リン化合物で

50

あり、 n は1～5の整数を表わす。ただし、 L^1 および L^2 はの少なくとも一つは重合性官能基としての炭素-炭素二重結合を有する。)で示される構造、または

式(8)

【化8】



10

〔式中、 $R^{22} \sim R^{25}$ はそれぞれ独立して、水素原子、置換基を有していてもよい炭素数1～15のアルキル基、置換基を有していてもよい環状構造を有する炭素数3～15のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数2～15のアルケニル基、置換基を有していてもよい炭素数1～15のアルコキシ基、置換基を有していてもよい炭素数6～15のアリール基、置換基を有していてもよい炭素数3～15のヘテロアリール基、または置換基を有していてもよい炭素数6～15のアリールオキシ基を表わし、

$R^{26} \sim R^{27}$ はそれぞれ独立して、水素原子、置換基を有していてもよい炭素数1～15アルキル基、置換基を有していてもよい環状構造を有する炭素数3～15のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数2～15のアルケニル基、置換基を有していてもよい炭素数6～15のアリール基、置換基を有していてもよい炭素数3～15のヘテロアリール基を表わし、 R^{26} と R^{27} は置換基を有していてもよい炭素数1～20のアルキレン基、置換基を有していてもよい炭素数3～15の環状構造を有するアルキレン基、または置換基を有していてもよい炭素数6～20のアリーレン基を介して連結していてもよく、

20

Z^4 は置換基を有していてもよい炭素数1～20のアルキレン基、置換基を有していてもよい炭素数3～15の環状構造を有するアルキレン基、または置換基を有していてもよい炭素数6～20のアリーレン基を表わす。

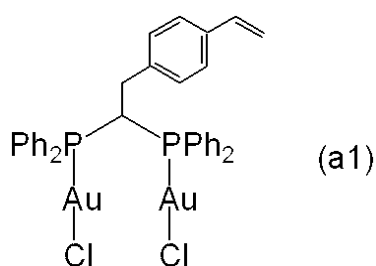
ただし、 $R^{22} \sim R^{27}$ および Z^4 の少なくとも一つは重合性官能基としての炭素-炭素二重結合を有する。)で示される構造のいずれかを有する有機高分子発光素子材料。

【請求項2】

重合性金錯体が下記構造式(a1)

30

【化9】



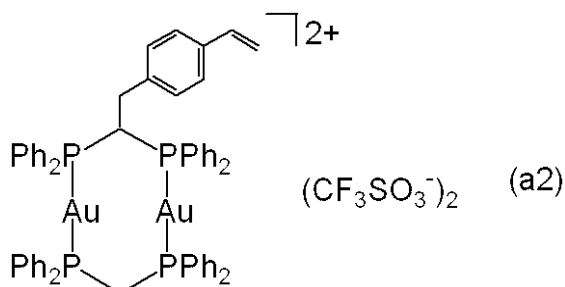
で表される請求項1に記載の有機高分子発光素子材料。

【請求項3】

40

重合性金錯体が下記構造式(a2)

【化10】



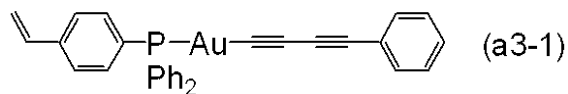
50

で表される請求項 1 に記載の有機高分子発光素子材料。

【請求項 4】

重合性金錯体が下記構造式 (a3-1)

【化 1 1】

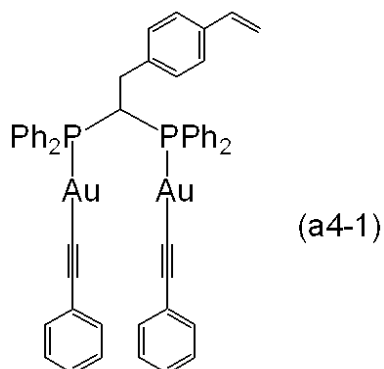


で表される請求項 1 に記載の有機高分子発光素子材料。

【請求項 5】

重合性金錯体が下記構造式 (a4-1)

【化 1 2】

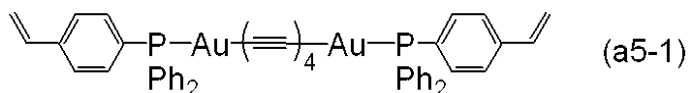


で表される請求項 1 に記載の有機高分子発光素子材料。

【請求項 6】

重合性金錯体が下記構造式 (a5-1)

【化 1 3】

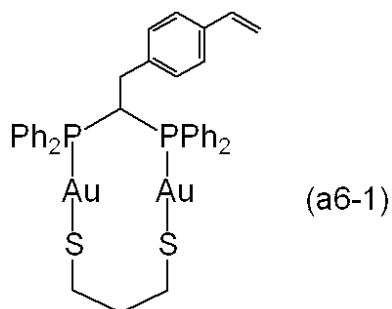


で表される請求項 1 に記載の有機高分子発光素子材料。

【請求項 7】

重合性金錯体が下記構造式 (a6-1)

【化 1 4】

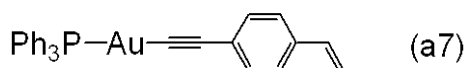


で表される請求項 1 に記載の有機高分子発光素子材料。

【請求項 8】

重合性金錯体が下記構造式 (a7)

【化 1 5】



で表される請求項 1 に記載の有機高分子発光素子材料。

【請求項 9】

重合性金錯体が下記構造式 (a8)

10

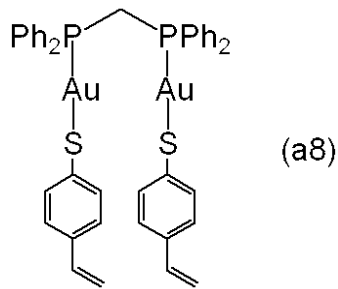
20

30

40

50

【化 1 6】



で表される請求項 1 に記載の有機高分子発光素子材料。

10

【請求項 1 0】

有機高分子の分子量が 1 0 0 0 ~ 1 0 0 0 0 0 0 である請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載の有機高分子発光素子材料。

【請求項 1 1】

一对の電極間に、請求項 1 ~ 1 0 のいずれか一項に記載の有機高分子発光素子材料からなる層が少なくとも一層挟持された有機高分子発光素子。

【請求項 1 2】

一对の電極間に、請求項 1 ~ 1 0 のいずれか一項に記載の有機高分子発光素子材料を一種以上含む層が少なくとも一層挟持されてなる有機高分子発光素子。

【発明の詳細な説明】

20

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、電気エネルギーによって発光し、平面表示パネルおよびこれに用いられる、バックライトや照明光源、電子写真、光デバイス光源、標示板等に利用可能な有機発光素子 (O L E D) に用いられる高分子系の有機発光素子材料に関するものである。

【背景技術】

【0 0 0 2】

有機発光素子は、1 9 8 7 年にコダック社の C . W . T a n g らにより高輝度の発光が示されて (A p p l . P h y s . L e t t . , 5 1 巻 , 9 1 3 頁 , 1 9 8 7 年 ; 非特許文献 1) 以来、材料開発、素子構造の改良が急速に進み、最近になってカーオーディオや携

30

【0 0 0 3】

帯電話用のディスプレイなどから実用化が始まった。この有機 E L (エレクトロルミネセンス) の用途を更に拡大するために、発光効率向上、耐久性向上のための材料開発、フルカラー表示の開発などが現在活発に行われている。

40

【0 0 0 4】

発光効率に関しては、電氣的励起における励起一重項状態と励起三重項状態の励起子の生成比が 1 : 3 であることから、励起一重項状態からの発光を示す蛍光物質を発光材料として用いた有機 E L における発光の内部量子効率 は 2 5 % が上限である (月刊ディスプレイ , 1 9 9 8 年 1 0 月号別冊「有機 E L ディスプレイ」, 5 8 頁 ; 非特許文献 2)。これに対して励起三重項状態からの発光を示す燐光物質を発光材料として用いた場合、生成する励起一重項状態及び励起三重項状態のいずれもが発光に寄与するため、内部量子効率の

【0 0 0 5】

上限は 1 0 0 % に向上する。

有機 E L 素子の製造方法に関しては、従来から真空蒸着法が用いられてきたが、この方法は真空設備を必要とする点、大面積になるほど有機薄膜を均一の厚さに成膜することが

50

困難になる点などの問題点を有している。これに対して、塗布による成膜技術として開発されているインクジェット法や印刷法は常圧下で成膜が可能で、素子の大面積化や量産性に優れている。これらの方法による成膜には、層分離や偏析を起こす可能性のある低分子化合物を用いることができないので、結晶化しない高分子発光材料を用いる必要がある。

【0006】

ところが、金錯体を含む高分子としてこれまでに知られている化合物のほとんどは金が高分子主鎖に含まれた構造を有している (Chem. Commun., 1055頁, 1998年; 非特許文献5)。このような構造には高分子中における金の濃度を制御しにくいことや、発光性部位と電荷輸送性部位などを備えた多機能性の高分子が得られにくいこと、金と有機基との結合解離によって分子が分解することなどの欠点があり、有機EL素子の発光材料としては高分子主鎖が有機基のみによって構成された化合物が必要であった。

10

【0007】

また発光色に関しては、近年有機EL素子を応用したフルカラーディスプレイや白色光源の開発研究が活発に行われている中で、発光効率が高い燐光材料でも波長の短い青色の発光色を含めた多色発光材料の開発が課題となっていた。

【0008】

上記のようにこれまで発光効率が高くかつ大面積のカラー・白色有機EL素子を作製するために、発光色制御が容易な燐光発光部位を含む高分子材料の開発が望まれていた。

【0009】

20

【非特許文献1】Appl. Phys. Lett., 51巻, 913頁, 1987年

【非特許文献2】月刊ディスプレイ, 1998年10月号別冊「有機ELディスプレイ」, 58頁

【非特許文献3】Adv. Mater., 11巻, 852頁, 1999年

【非特許文献4】Chem. Commun., 53頁, 2000年

【非特許文献5】Chem. Commun., 1055頁, 1998年

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明の課題は、高発光効率で大面積化が可能であり、かつ量産可能な多色および白色発光有機EL素子に有用である高分子系燐光発光材料を提供することにある。

30

【課題を解決するための手段】

【0011】

発明者らは、金錯体構造を有する燐光発光性の配位化合物（燐光発光性の金錯体）である高分子材料を用いることにより、本発明を完成した。

すなわち、本発明は下記の有機高分子発光素子材料及びその有機高分子発光素子材料を用いた有機高分子発光素子に関する。

【0012】

[1] 金錯体構造を側鎖または架橋基の一部として有する有機高分子発光素子材料。

[2] 有機高分子の分子量が1000～1000000である前記1に記載の有機高分子発光素子材料。

40

[3] 少なくとも一つの配位子が重合性官能基を置換基として有する配位子である重合性金錯体を含む組成物を重合することにより得られる前記1または2に記載の有機高分子発光素子材料。

[4] 金錯体構造が、有機リン化合物を配位子の少なくとも一つとして有する前記1に記載の有機高分子発光素子材料。

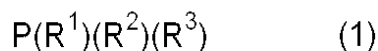
[5] 重合性金錯体の配位子のうち少なくとも一つが有機リン化合物である前記3に記載の有機高分子発光素子材料。

[6] 配位子の有機リン化合物の少なくとも一つが、重合性官能基を置換基として有する前記5に記載の有機高分子発光素子材料。

50

[7] 有機リン化合物が、式 (1)

【化 1】

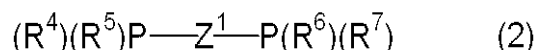


[式中、 $R^1 \sim R^3$ はそれぞれ独立して、水素原子、置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 15 のアルキル基、置換基を有していてもよい環状構造を有する炭素数 3 ~ 15 のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数 2 ~ 15 のアルケニル基、置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 15 のアルコキシ基、置換基を有していてもよい炭素数 6 ~ 15 のアリール基、置換基を有していてもよい炭素数 3 ~ 15 のヘテロアリール基、または置換基を有していてもよい炭素数 6 ~ 15 のアリールオキシ基を表わす。] で示される前記 4 乃至 6 のいずれか一つに記載の有機高分子発光素子材料。

10

[8] 有機リン化合物が式 (2)

【化 2】



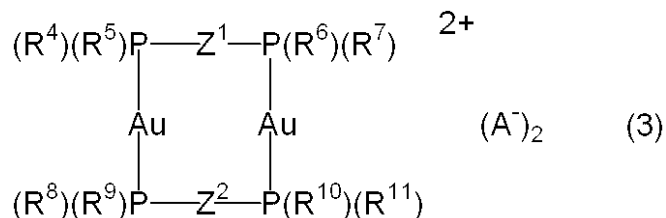
[式中、 $R^4 \sim R^7$ はそれぞれ独立して、水素原子、置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 15 のアルキル基、置換基を有していてもよい環状構造を有する炭素数 3 ~ 15 のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数 2 ~ 15 のアルケニル基、置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 15 のアルコキシ基、置換基を有していてもよい炭素数 6 ~ 15 のアリール基、置換基を有していてもよい炭素数 3 ~ 15 のヘテロアリール基、または置換基を有していてもよい炭素数 6 ~ 15 のアリールオキシ基を表わし、

20

Z^1 は二つのリン原子を架橋する有機基を表わし、置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 20 のアルキレン基、置換基を有していてもよい炭素数 3 ~ 15 の環状構造を有するアルキレン基、または置換基を有していてもよい炭素数 6 ~ 20 のアリーレン基を表わす。] で示される前記 4 乃至 6 のいずれか一つに記載の有機高分子発光素子材料。

[9] 重合性金錯体が、式 (3)

【化 3】



30

[式中、 $R^4 \sim R^7$ および Z^1 は前記 8 の記載と同じ意味を表わし、

$R^8 \sim R^{11}$ はそれぞれ独立して、水素原子、置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 15 のアルキル基、置換基を有していてもよい環状構造を有する炭素数 3 ~ 15 のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数 2 ~ 15 のアルケニル基、置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 15 のアルコキシ基、置換基を有していてもよい炭素数 6 ~ 15 のアリール基、置換基を有していてもよい炭素数 3 ~ 15 のヘテロアリール基、または置換基を有していてもよい炭素数 6 ~ 15 のアリールオキシ基を表わし、

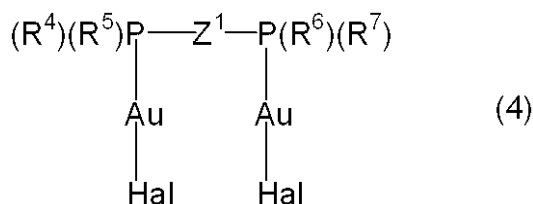
40

Z^2 は二つのリン原子を架橋する有機基を表わし、置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 20 のアルキレン基、置換基を有していてもよい炭素数 3 ~ 15 の環状構造を有するアルキレン基、または置換基を有していてもよい炭素数 6 ~ 20 のアリーレン基を表わし、 A^- は一価の陰イオンを表わす。

ただし、 $R^4 \sim R^{11}$ および $Z^1 \sim Z^2$ の少なくとも一つは重合性官能基を有する。] で示される構造を有する前記 3 乃至 6 のいずれか一つに記載の有機高分子発光素子材料。

[10] 重合性金錯体が、式 (4)

【化 4】



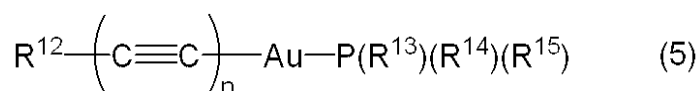
〔式中、 $R^4 \sim R^7$ および Z^1 は前記 8 の記載と同じ意味を表わし、 Hal はハロゲン原子を表わす。ただし、 $R^4 \sim R^7$ および Z^1 の少なくとも一つは重合性官能基を有する。〕で示される構造を有する前記 3 乃至 6 のいずれか一つに記載の有機高分子発光素子材料。

10

〔11〕金錯体構造が、アルキニル配位子を少なくとも一つ有する前記 1 乃至 4 のいずれか一つに記載の有機高分子発光素子材料。

〔12〕重合性金錯体が、式 (5)

【化 5】



〔式中、 R^{12} は、水素原子、シアノ基、炭素数 3 ～ 20 のシリル基、置換基を有していてもよい炭素数 1 ～ 15 アルキル基、置換基を有していてもよい環状構造を有する炭素数 3 ～ 15 のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数 2 ～ 15 のアルケニル基、置換基を有していてもよい炭素数 6 ～ 15 のアリール基、置換基を有していてもよい炭素数 3 ～ 15 のヘテロアリール基、炭素数 1 ～ 15 のアシル基、カルボキシシル基、炭素数 2 ～ 15 のアルコキシカルボニル基を表わし、

20

$R^{13} \sim R^{15}$ はそれぞれ独立して、水素原子、置換基を有していてもよい炭素数 1 ～ 15 のアルキル基、置換基を有していてもよい環状構造を有する炭素数 3 ～ 15 のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数 2 ～ 15 のアルケニル基、置換基を有していてもよい炭素数 1 ～ 15 のアルコキシ基、置換基を有していてもよい炭素数 6 ～ 15 のアリール基、置換基を有していてもよい炭素数 3 ～ 15 のヘテロアリール基、または置換基を有していてもよい炭素数 6 ～ 15 のアリールオキシ基を表わし、

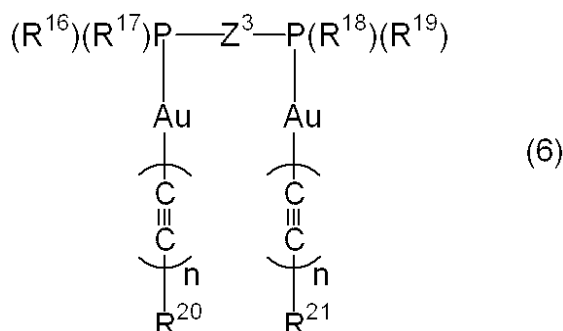
n は 1 ～ 5 の整数を表わす。

30

ただし、 $R^{12} \sim R^{15}$ の少なくとも一つは重合性官能基を有する。〕で示される構造を有する前記 3 乃至 6 のいずれか一つに記載の有機高分子発光素子材料。

〔13〕重合性金錯体が式 (6)

【化 6】



40

〔式中、 $R^{16} \sim R^{19}$ はそれぞれ独立して、水素原子、置換基を有していてもよい炭素数 1 ～ 15 のアルキル基、置換基を有していてもよい環状構造を有する炭素数 3 ～ 15 のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数 2 ～ 15 のアルケニル基、置換基を有していてもよい炭素数 1 ～ 15 のアルコキシ基、置換基を有していてもよい炭素数 6 ～ 15 のアリール基、置換基を有していてもよい炭素数 3 ～ 15 のヘテロアリール基、または置換基を有していてもよい炭素数 6 ～ 15 のアリールオキシ基を表わし、

Z^3 は二つのリン原子を架橋する有機基を表わし、置換基を有していてもよい炭素数 1

50

～ 20 のアルキレン基、置換基を有していてもよい炭素数 3 ～ 15 の環状構造を有するアルキレン基、または置換基を有していてもよい炭素数 6 ～ 20 のアリーレン基を表わし、

$R^{20} \sim R^{21}$ はそれぞれ独立して、水素原子、シアノ基、炭素数 3 ～ 20 のシリル基、置換基を有していてもよい炭素数 1 ～ 15 アルキル基、置換基を有していてもよい環状構造を有する炭素数 3 ～ 15 のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数 2 ～ 15 のアルケニル基、置換基を有していてもよい炭素数 6 ～ 15 のアリール基、置換基を有していてもよい炭素数 3 ～ 15 のヘテロアリール基、炭素数 1 ～ 15 のアシル基、カルボキシル基、炭素数 2 ～ 15 のアルコキシカルボニル基を表わし、 R^{20} と R^{21} は架橋基を介して連結していてもよく、

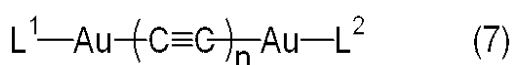
n は 1 ～ 5 の整数を表わす。

10

ただし、 $R^{16} \sim R^{21}$ および Z^3 の少なくとも一つは重合性官能基を有する。) で示される構造を有する前記 3 乃至 6 のいずれか一つに記載の有機高分子発光素子材料。

[14] 重合性金錯体が式 (7)

【化 7】



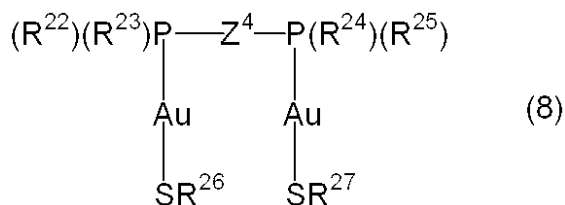
〔式中、 L^1 、 L^2 は単座または二座の配位子を表わし、 L^1 と L^2 のうち少なくとも一つは前記 7 または 8 に記載の有機リン化合物であり、 n は 1 ～ 5 の整数を表わす。〕で示される構造を有する前記 3、5、6 のいずれか一つに記載の有機高分子発光素子材料。

[15] 重合性金錯体がチオラート配位子を少なくとも一つ有する前記 3 乃至 6 のいずれか一つに記載の有機高分子発光素子材料。

20

[16] 重合性金錯体が式 (8)

【化 8】



〔式中、 $R^{22} \sim R^{25}$ はそれぞれ独立して、水素原子、置換基を有していてもよい炭素数 1 ～ 15 のアルキル基、置換基を有していてもよい環状構造を有する炭素数 3 ～ 15 のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数 2 ～ 15 のアルケニル基、置換基を有していてもよい炭素数 1 ～ 15 のアルコキシ基、置換基を有していてもよい炭素数 6 ～ 15 のアリール基、置換基を有していてもよい炭素数 3 ～ 15 のヘテロアリール基、または置換基を有していてもよい炭素数 6 ～ 15 のアリールオキシ基を表わし、

30

$R^{26} \sim R^{27}$ はそれぞれ独立して、水素原子、置換基を有していてもよい炭素数 1 ～ 15 アルキル基、置換基を有していてもよい環状構造を有する炭素数 3 ～ 15 のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数 2 ～ 15 のアルケニル基、置換基を有していてもよい炭素数 6 ～ 15 のアリール基、置換基を有していてもよい炭素数 3 ～ 15 のヘテロアリール基を表わし、 R^{26} と R^{27} は架橋基を介して連結していてもよく、

40

Z^4 は二つのリン原子を架橋する有機基を表わし、置換基を有していてもよい炭素数 1 ～ 20 のアルキレン基、置換基を有していてもよい炭素数 3 ～ 15 の環状構造を有するアルキレン基、または置換基を有していてもよい炭素数 6 ～ 20 のアリーレン基を表わす。

ただし、 $R^{22} \sim R^{27}$ および Z^4 の少なくとも一つは重合性官能基を有する。) で示される構造を有する前記 3 乃至 6 のいずれか一つに記載の有機高分子発光素子材料。

[17] 重合性官能基がラジカル重合性を有する前記 3 乃至 6 のいずれか一つに記載の有機高分子発光素子材料。

[18] 重合性官能基が炭素 - 炭素二重結合を有する有機基である前記 3 乃至 6 のいずれか一つに記載の有機高分子発光素子材料。

[19] 一対の電極間に、前記 1 乃至 18 のいずれか一つに記載の有機高分子発光素子材

50

料からなる層が少なくとも一層挟持された有機高分子発光素子。

〔 2 0 〕 一對の電極間に、前記 1 乃至 1 8 のいずれか一つに記載の有機発光素子材料を一種以上含む層が少なくとも一層挟持されてなる有機高分子発光素子。

【発明の効果】

【 0 0 1 3 】

本発明の燐光発光材料を用いた有機高分子発光素子によって、青色から赤色までの可視光を高効率で発光させることができるだけでなく、塗布法による大面積素子を容易に作製できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【 0 0 1 4 】

以下、本発明を具体的に説明する。

本発明の有機発光素子に用いる有機発光素子材料は、金を中心金属とする配位化合物、すなわち金錯体構造を側鎖または架橋基部分に有する高分子である。本発明の高分子発光素子材料は単独で用いてもよいし、これらの材料と金錯体を含まない材料を混合した複合材料として用いてもよい。

【 0 0 1 5 】

本発明における金錯体構造を有する高分子材料は重合性官能基を置換基にもつ重合性金錯体を単独で重合するか、または重合可能な金錯体以外の化合物と共重合して合成することが好ましいが、金に配位可能な有機基を側鎖の一部として有する高分子に後から金を導入しても得ることもできる。

【 0 0 1 6 】

金錯体構造における金の原子価は特に限定されないが、1価～4価が好ましく、1価と3価がより好ましい。また、金錯体は中心金属上に電荷を有するイオン性錯体であってもよい。その場合には電荷を中和する対イオンが存在する。

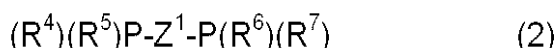
【 0 0 1 7 】

本発明の高分子材料の合成に用いられる重合性金錯体における重合性官能基は、ラジカル重合性、カチオン重合性、アニオン重合性、付加重合性、縮合重合性のいずれであってもよいが、ラジカル重合性の官能基が好ましい。この重合性官能基としては炭素-炭素二重結合を有する基が好ましく、ビニル基、アリル基、アルケニル基、アクリロイルオキシ基及びメタクリロイルオキシ基等のアルケノイルオキシ基、メタクリロイルオキシエチルカルバメート基等の(メタ)アクリロイルオキシアルキルカルバメート基、スチリル基及びその誘導体、ビニルアミド基及びその誘導体などを有する置換基を挙げることができる。これらの重合性官能基の中でも、その重合性という観点から、スチリル基、アクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシ基、(メタ)アクリロイルオキシアルキルカルバメート基が好ましい。

【 0 0 1 8 】

本発明の金属錯体構造および重合性金属錯体は、下記式(1)及び式(2)で示される有機リン化合物を少なくとも一つは配位子として含むものが好ましい。

【化9】



【 0 0 1 9 】

$R^1 \sim R^7$ は、それぞれ独立して、

水素原子、

置換基を有していてもよい炭素数1～15のアルキル基、

置換基を有していてもよい環状構造を有する炭素数3～15のアルキル基、

置換基を有していてもよい炭素数2～15のアルケニル基、

置換基を有していてもよい炭素数1～15のアルコキシ基、

置換基を有していてもよい炭素数6～15のアリール基、

置換基を有していてもよい炭素数 3 ~ 15 のヘテロアリール基、または置換基を有していてもよい炭素数 6 ~ 15 のアリールオキシ基を表わす。

炭素数 1 ~ 15 のアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、ターシャリーブチル基、アミル基、ヘキシル基等が挙げられる。アルキル基の置換基としては、フェニル基、トリル基、スチリル基等のアリール基、メトキシ基、エトキシ基等の炭素数 1 ~ 8 のアルコキシ基、ハロゲン原子、水酸基、ニトロ基、アミノ基等が挙げられる。

【0020】

環状構造を有する炭素数 3 ~ 15 のアルキル基は、シクロアルキル基、アルキル基により置換されたシクロアルキル基、シクロアルキル基により置換されたシクロアルキル基、シクロアルキル基により置換されたアルキル基を含む。ここでシクロアルキル基とは単環式のものに加えて、二環式以上の多環式のものを含む。多環式には、スピロ環式、架橋環式が含まれる。具体例としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、パーヒドロナフチル基、パーヒドロアントラセニル基、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基で置換されたシクロヘキシル基、ビスシクロヘキシル基等が挙げられる。環状構造を有するアルキル基の置換基としては、フェニル基、トリル基、スチリル基等のアリール基、メトキシ基、エトキシ基等の炭素数 1 ~ 8 のアルコキシ基、ハロゲン原子、水酸基、ニトロ基、アミノ基等が挙げられる。

10

【0021】

炭素数 2 ~ 15 のアルケニル基としては、例えば、ビニル基、アリル基、イソプロペニル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、ヘプテニル基、オクテニル基等が挙げられる。アルケニル基の置換基としては、フェニル基、トリル基、スチリル基等のアリール基、メトキシ基、エトキシ基等の炭素数 1 ~ 8 のアルコキシ基、ハロゲン原子、水酸基、ニトロ基、アミノ基等が挙げられる。

20

【0022】

炭素数 1 ~ 15 のアルコキシ基としては、例えばメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ基、ターシャリーブトキシ基等が挙げられる。アルコキシ基の置換基としては、フェニル基、トリル基、スチリル基等のアリール基、メトキシ基、エトキシ基等の炭素数 1 ~ 8 のアルコキシ基、ハロゲン原子、水酸基、ニトロ基、アミノ基等が挙げられる。

30

【0023】

炭素数 6 ~ 15 のアリール基としては、フェニル基、ナフチル基、アントラセニル基等が挙げられる。アリール基の置換基としては、メチル基、エチル基等の炭素数 1 ~ 8 のアルキル基、ビニル基、アリル基、イソプロペニル基等の炭素数 1 ~ 8 のアルケニル基、メトキシ基、エトキシ基等の炭素数 1 ~ 8 のアルコキシ基、フェニル基、トリル基、スチリル基等のアリール基、ハロゲン原子、水酸基、ニトロ基、アミノ基等が挙げられる。

【0024】

炭素数 3 ~ 15 のヘテロアリール基とは、単環、二環または三環式の窒素原子、酸素原子および硫黄原子から選ばれるヘテロ原子を 1 ~ 4 個含有する環状基であり、具体的にはピリジル基、ピロリル基、イミダゾリル基、キノリル基、イソキノリル基、チエニル基、ベンゾチエニル基、フリル基等が挙げられる。ヘテロアリール基の置換基としては、メチル基、エチル基等の炭素数 1 ~ 8 のアルキル基、ビニル基、アリル基、イソプロペニル基等の炭素数 1 ~ 8 のアルケニル基、メトキシ基、エトキシ基等の炭素数 1 ~ 8 のアルコキシ基、フェニル基、トリル基、スチリル基等のアリール基、ハロゲン原子、水酸基、ニトロ基、アミノ基等が挙げられる。

40

【0025】

炭素数 6 ~ 15 のアリールオキシ基としては、フェニルオキシ基、ナフチルオキシ基、アントラセニルオキシ基等が挙げられる。アリールオキシ基の置換基としては、メチル基、エチル基等の炭素数 1 ~ 8 のアルキル基、ビニル基、アリル基、イソプロペニル基等の炭素数 1 ~ 8 のアルケニル基、メトキシ基、エトキシ基等の炭素数 1 ~ 8 のアルコキシ基

50

、フェニル基、トリル基、スチリル基等のアリール基、ハロゲン原子、水酸基、ニトロ基、アミノ基等が挙げられる。

【0026】

これらの中では、置換基を有していてもよい炭素数1～12のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数4～10のアリール基、置換基を有していてもよい炭素数1～10のアルコキシ基、置換基を有していてもよい炭素数4～10のアリールオキシ基が好ましく、置換基を有していてもよい炭素数1～12のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数6～10のアリール基がより好ましい。

【0027】

Z^1 は、二つのリン原子を架橋する有機基を表わし、

10

置換基を有していてもよい炭素数1～20のアルキレン基、

置換基を有していてもよい炭素数3～15の環状構造を有するアルキレン基、または置換基を有していてもよい炭素数6～20のアリーレン基を表わす。

炭素数1～20のアルキレン基としては、例えばメチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基等が挙げられる。アルキレン基の置換基としては、フェニル基、トリル基、スチリル基等のアリール基、メトキシ基、エトキシ基等の炭素数1～8のアルコキシ基、ハロゲン原子、水酸基、ニトロ基、アミノ基等が挙げられる。

【0028】

炭素数3～15の環状構造を有するアルキレン基は、シクロアルキレン基、アルキル基が置換したシクロアルキレン基、シクロアルキル基が置換したシクロアルキレン基、シクロアルキル基が置換したアルキレン基、シクロアルキレン-シクロアルキレン基、アルキレン-シクロアルキレン基を含む。ここでシクロアルキレン基とは単環式のものに加えて、二環式のもの及び三環式のものを含む。具体例としては、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基、パーヒドロナフチレン基、パーヒドロアントラセニレン基、炭素数1～4のアルキル基で置換されたシクロヘキシレン基、ビスシクロヘキサン-ジイル基、メチレン-シクロヘキシレン基等が挙げられる。環状構造を有するアルキル基の置換基としては、フェニル基、トリル基、スチリル基等のアリール基、メトキシ基、エトキシ基等の炭素数1～8のアルコキシ基、ハロゲン原子、水酸基、ニトロ基、アミノ基等が挙げられる。

20

【0029】

炭素数6～20のアリーレン基としては、例えばo-フェニレン基、ナフチレン基、ピナフチレン基、フェロセニレン基等が挙げられる。アリーレン基の置換基としては、メチル基、エチル基等の炭素数1～8のアルキル基、ビニル基、アリル基、イソプロペニル基等の炭素数1～8のアルケニル基、メトキシ基、エトキシ基等の炭素数1～8のアルコキシ基、フェニル基、トリル基、スチリル基等のアリール基、ハロゲン原子、水酸基、ニトロ基、アミノ基等が挙げられる。

30

【0030】

Z^1 は、置換基を有していてもよい炭素数1～4のアルキレン基、置換基を有していてもよい炭素数6～20のアリーレン基が好ましく、置換基を有していてもよいメチレン基、置換基を有していてもよいエチレン基、置換基を有していてもよいo-フェニレン基がより好ましい。

40

【0031】

式(1)で示される有機リン化合物が重合性金錯体の配位子として含まれる場合は、 $R^1 \sim R^3$ のいずれかを重合性官能基を含む基とすることができる。式(2)で示される有機リン化合物が重合性金錯体の配位子として含まれる場合は、 $R^4 \sim R^7$ 及び Z^1 のいずれかを重合性官能基を含む基とすることができる。

$R^1 \sim R^7$ が重合性官能基を含む場合、 $R^1 \sim R^7$ は炭素数2～15のアルケニル基であるか、あるいは重合性官能基を含む置換基を有するアルキル基、アルコキシ基、アリール基等である。 Z^1 が重合性官能基を含む場合、 Z^1 は重合性官能基を含む置換基を有するアルキレン基、アリーレン基等である。重合性官能基を含む置換基としては、ビニル、アリル等のアルケニル基、ビニルフェニル等のアルケニル置換アリール基、ビニルベンジル等ア

50

ルケニル置換アラルキル基等の炭素炭素二重結合を有する基が好ましい。

【 0 0 3 2 】

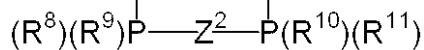
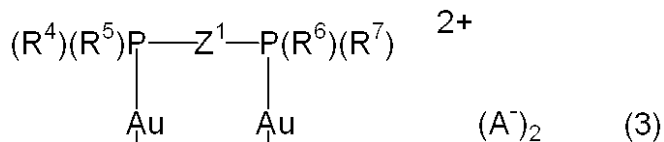
本発明では、重合性官能基を置換基として有する配位子を有する重合性金属錯体を有機発光素子材料用の高分子を製造する際に用いることが好ましい。ここでいう配位子とは、金に配位可能な部位を有する炭素数 1 ~ 40 の有機化合物からなる基で、アルキル基、アルキニル基、アリール基、アラルキル基、ヘテロアリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、カルボキシレート基、ジチオカルバメート基等のアニオン性基、アルキルホスフィン、アリールホスフィン、アルキルホスファイト、アリールホスファイト、ピリジン、ニトリル、イソシアニド等の中性基、ピリジルフェニル基、シッフ塩基、ジケトナート基、ビピリジン等のアニオン性または中性のキレート化合物を表す。ここでアニオン性や中性は金に結合した基の形式電荷がそれぞれ - 1 と 0 であることを意味する。

【 0 0 3 3 】

重合性金錯体の代表的な構造として、下記式 (3) ~ 式 (8) の構造を示すことができる。

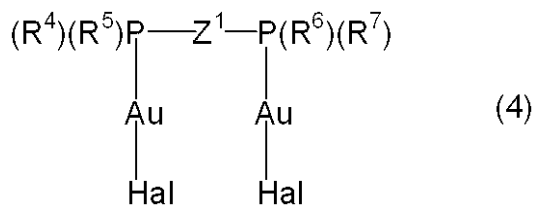
【 0 0 3 4 】

【 化 1 0 】



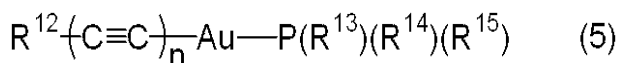
【 0 0 3 5 】

【 化 1 1 】



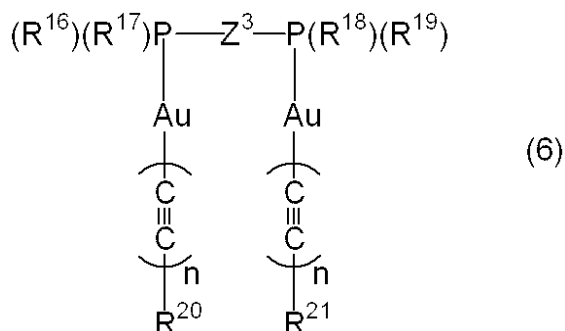
【 0 0 3 6 】

【 化 1 2 】



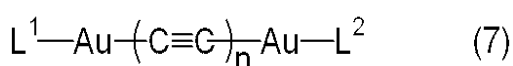
【 0 0 3 7 】

【 化 1 3 】



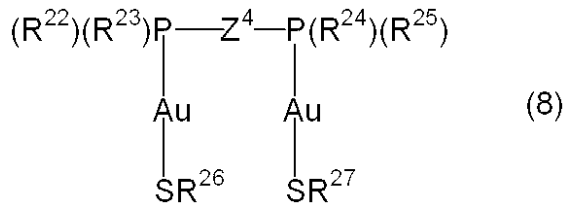
【 0 0 3 8 】

【 化 1 4 】



【 0 0 3 9 】

【 化 1 5 】



【 0 0 4 0 】

各式における置換基 $R^4 \sim R^{11}$ 、 $R^{13} \sim R^{19}$ 及び $R^{22} \sim R^{25}$ は、それぞれ独立して、前記の $R^1 \sim R^3$ と同じ意味を表わす。

10

【 0 0 4 1 】

R^{12} 、 R^{20} 及び R^{21} は、それぞれ独立して、

水素原子、

シアノ基、

炭素数 3 ~ 20 のシリル基、

置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 15 アルキル基、

置換基を有していてもよい環状構造を有する炭素数 3 ~ 15 のアルキル基、

置換基を有していてもよい炭素数 2 ~ 15 のアルケニル基、

置換基を有していてもよい炭素数 6 ~ 15 のアリール基、

置換基を有していてもよい炭素数 3 ~ 15 のヘテロアリール基、

炭素数 1 ~ 15 のアシル基、

カルボキシル基、

炭素数 2 ~ 15 のアルコキシカルボニル基を表わす。

また、 R^{20} と R^{21} は架橋基を介して連結していてもよい。

20

【 0 0 4 2 】

炭素数 3 ~ 20 のシリル基としては、例えばトリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリフェニルシリル基等が挙げられる。

炭素数 1 ~ 15 のアシル基としては、例えばホルミル基、アセチル基等が挙げられる。

炭素数 2 ~ 15 のアルコキシカルボニル基としては、例えばメトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、2 - エチルヘキシルオキシカルボニル基等が挙げられる。

30

【 0 0 4 3 】

R^{12} 、 R^{20} 及び R^{21} が表わす置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 15 アルキル基、置換基を有していてもよい環状構造を有する炭素数 3 ~ 15 のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数 2 ~ 15 のアルケニル基、置換基を有していてもよい炭素数 6 ~ 15 のアリール基、及び置換基を有していてもよい炭素数 3 ~ 15 のヘテロアリール基は、前記の $R^1 \sim R^3$ の説明と同じである。

【 0 0 4 4 】

これらの中では、置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 10 のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数 4 ~ 10 のアリール基、置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 10 のアシル基、カルボキシル基、炭素数 2 ~ 10 のアルコキシカルボニル基が好ましく、置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数 6 ~ 10 のアリール基、炭素数 2 ~ 10 のアルコキシカルボニル基がより好ましい。

40

【 0 0 4 5 】

また、 R^{20} と R^{21} が表わす架橋基としては、前記 Z^1 と同様のものが挙げられるが、中でも炭素数 1 ~ 4 のアルキレン基、炭素数 6 ~ 20 のアリーレン基が好ましく、プロピレン基、ブチレン基、ナフチレン基が特に好ましい。

【 0 0 4 6 】

$R^{26} \sim R^{27}$ は、それぞれ独立して、

水素原子、

50

置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 15 アルキル基、
置換基を有していてもよい環状構造を有する炭素数 3 ~ 15 のアルキル基、
置換基を有していてもよい炭素数 2 ~ 15 のアルケニル基、
置換基を有していてもよい炭素数 6 ~ 15 のアリアル基、
置換基を有していてもよい炭素数 3 ~ 15 のヘテロアリアル基を表わし、 R^{26} と R^{27} は架橋基を介して連結していてもよい。

R^{26} 及び R^{27} が表わすこれらの基は、前記の $R^1 \sim R^3$ の説明と同じである。 R^{26} と R^{27} が表わす架橋基は、前記の R^{20} 及び R^{21} の説明と同じである。

【0047】

$Z^2 \sim Z^4$ は、それぞれ独立して、前記の Z^1 と同じ意味を表わす。

10

【0048】

式(4)におけるHalはハロゲン原子を表し、中でも塩素、臭素、ヨウ素が好ましい。

【0049】

式(5) ~ (7)におけるnは燐光の発光色に大きく寄与するパラメータであり、1 ~ 5の整数を表し、好ましくは1 ~ 4である。

【0050】

式(7)における L^1 、 L^2 は少なくとも一方が式(1)または式(2)で表される有機リン化合物であり、好ましくは、重合性官能基を有する有機リン化合物である単座または二座の配位子である。また、有機リン化合物以外の配位子である場合には金と錯体を形成しうるものであれば特に限定されず、例えば有機含窒素配位子(アミン配位子、ピリジン配位子、ニトリル配位子、フェニルピリジン配位子、シッフ塩基等)、アルキル配位子、アルキニル配位子、カルボニル配位子、シアニド配位子、イソシアニド配位子、ジケトナート配位子、カルボキシレート配位子、ジチオカルバメート配位子等が挙げられる。

20

【0051】

配位子Lとしては、有機リン化合物が好ましく、特に好ましくは、トリアルキルホスフィン、トリアリアルホスフィン、トリアルキルホスファイト、トリアリアルホスファイトである。

【0052】

式(3)における A^- は一価の陰イオンを表し、例えばハロゲン化物イオン、カルボン酸イオン、スルホン酸イオン、テトラフルオロホウ酸イオン、ヘキサフルオロリン酸イオン、過塩素酸イオン等が挙げられる。また、炭酸イオン、硫酸イオン、リン酸イオン等の二価以上の価数を有する陰イオンが、金錯体の電荷を中和するような比で存在していてもよい。

30

【0053】

式(3) ~ (8)の重合性金錯体は、その構造中に少なくとも一つの重合性官能基を含む。 $R^4 \sim R^{26}$ のいずれかの基が重合性官能基を含む場合、 $R^4 \sim R^{26}$ のいずれかの基は炭素数 2 ~ 15 のアルケニル基であるか、あるいは重合性官能基を含む置換基を有する基である。 $Z^1 \sim Z^4$ のいずれかの基が重合性官能基を含む場合、 $Z^1 \sim Z^4$ のいずれかの基は重合性官能基を含む置換基を有する基である。重合性官能基を含む置換基としては、ビニル、アリル、ビニルフェニル、ビニルベンジル等の炭素炭素二重結合を有する基が好ましい。

40

【0054】

本発明における重合性金錯体は、重合性官能基を有する配位子を金に配位させるか、反応性置換基を有する配位子を金に配位させ、続いて得られた金錯体と重合性官能基を有する化合物とを反応させることによって合成することができる。この場合の反応性置換基としてはハロゲン化アルキル基、ヒドロキシル基、メルカプト基、アミノ基、カルボキシル基等を例示することができるが、何らこれらに限定されるものではない。また、これらの反応性置換基と反応させる重合性官能基を有する化合物としては重合性酸ハロゲン化物、重合性イソシアナート、重合性アルコール、重合性アルコキシド等が挙げられるが、何ら

50

これらに限定されるものではない。

【 0 0 5 5 】

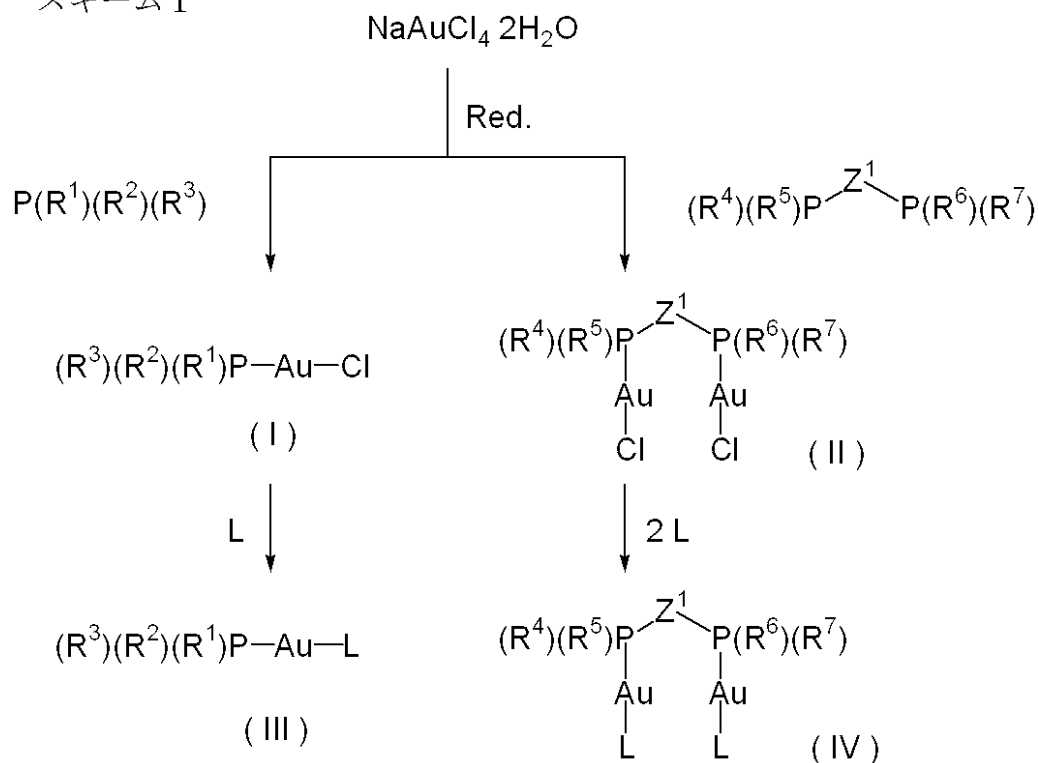
本発明における重合性官能基を有する単核および複核の金錯体はそれぞれスキーム 1 に示す方法によって製造することができる。いずれの金錯体の製造においても塩化金 (III) 酸ナトリウム二水和物を出発原料としてまず金の還元を行う。還元剤としてはチオジグリコールなどが用いられるが、単核金錯体を合成するには配位子とする有機リン化合物が還元剤を兼ねることもできる。続いて生成した中間体に有機リン化合物を作用させることにより、単核および複核の塩化金錯体 (I)、(II) が得られる。さらに得られた金錯体の塩素を、有機リン化合物、アセチリド、チオラートの中から選ばれる配位子 L で置換することにより錯体 (III)、(IV) が得られる。

10

【 0 0 5 6 】

【 化 1 6 】

スキーム 1



20

30

【 0 0 5 7 】

本発明における重合性金錯体は、ラジカル重合性を有していれば 2, 2'-アゾビス(イソブチロニトリル)(AIBN)、ベンゾイルパーオキサイド等の熱重合開始剤やベンゾフェノン等の紫外線重合開始剤を用いることにより容易に重合を行うことができ、金錯体部分を含む重合体を提供することができる。

【 0 0 5 8 】

重合体は、前記重合性金錯体のホモ重合体、前記重合性金錯体のうち 2 種類以上による共重合体、前記重合性金錯体のうちの 1 種類以上と前記重合性金錯体以外の重合性化合物の 1 種類以上との共重合体のいずれであってもよい。ここで、前記重合性金錯体以外の重合性化合物としてはビニルカルバゾールなどの正孔輸送性化合物、重合性官能基を有するオキサジアゾール誘導体あるいはトリアゾール誘導体などの電子輸送性化合物、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチルなどの(メタ)アクリル酸アルキルエステル、スチレン及びその誘導体などのキャリア輸送性を有さない化合物を例示することができるが、何らこれらに限定されるものではない。

40

【 0 0 5 9 】

重合性金錯体のうちの 1 種類以上と他の重合性化合物の 1 種類以上との共重合体とすることで、高分子中の金の濃度を任意に調整することができる。高分子中の金の濃度には制

50

限はなく、目的に応じて決定すればよい。発光素子材料として用いる場合には、金が0.01～5質量%含まれることが好ましく、共重合体とした場合の共重合比としては、重合性金錯体が0.1～10モル%とするのが好ましい。

【0060】

図1は本発明の有機発光素子構成の一例を示す断面図であり、透明基板上に設けた陽極と陰極の間にホール輸送層、発光層、電子輸送層を順次設けたものである。また、本発明の有機発光素子構成は図1の例のみに限定されず、陽極と陰極の間に順次、1)ホール輸送層/発光層、2)発光層/電子輸送層、のいずれかを設けたものでもよく、更には3)ホール輸送材料、発光材料、電子輸送材料を含む層、4)ホール輸送材料、発光材料を含む層、5)発光材料、電子輸送材料を含む層、6)発光材料の単独層のいずれかの層を一層設けるだけでもよい。また、発光層は図1に示した1層に限られず、2つ以上の層が積層されていてもよい。

10

【0061】

本発明における発光素子材料を有機発光素子の発光層として形成する場合、高分子発光素子材料を塗布(コーティング)してもよく、また本発明における重合性金錯体を含む重合可能な組成物を下層上に塗布後、重合してもよい。塗布の場合は、適切な溶媒に溶解したものを塗布し、その後、溶媒を乾燥することもできる。

【0062】

本発明の有機発光素子の発光層は発光材料として本発明の高分子発光素子材料を含む層であるが、他の発光物質、ホール輸送物質、電子輸送物質などが含まれていてもよい。

20

【0063】

本発明に係る有機発光素子では発光層の両側または片側にホール輸送層、電子輸送層を形成させることにより、さらに発光効率及び/または耐久性の改善を達成できる。

【0064】

ホール輸送層を形成するホール輸送材料としては、TPD(N,N'-ジメチル-N,N'-(3-メチルフェニル)-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミン)、 α -NPD(4,4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル)、m-MTDATA(4,4',4''-トリス(3-メチルフェニルフェニルアミノ)トリフェニルアミン)などのトリフェニルアミン誘導体、ポリピニルカルバゾール、ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)などの既知のホール輸送材料が使用できるが、特にこれらに限定されることはない。これらのホール輸送材料は単独でも用いられるが、異なるホール輸送材料と混合または積層して用いてもよい。ホール輸送層の厚さは、ホール輸送層の導電率にもよるので一概に限定はできないが、10nm～10 μ mが好ましく、10nm～1 μ mが更に好ましい。

30

【0065】

電子輸送層を形成する電子輸送材料としては、Alq₃(トリスアルミニウムキノリノール)などのキノリノール誘導体金属錯体、オキサジアゾール誘導体、トリアゾール誘導体などの既知の電子輸送材料が使用できるが、特にこれらに限定されることはない。これらの電子輸送材料は単独でも用いられるが、異なる電子輸送材料と混合または積層して用いてもよい。電子輸送層の厚さは、電子輸送層の導電率にもよるので一概に限定はできないが、10nm～10 μ mが好ましく、10nm～1 μ mが更に好ましい。

40

【0066】

上記の各層に用いられる発光材料、ホール輸送材料および電子輸送材料はそれぞれ単独で各層を形成するほかに、機能の異なる材料と混合して用いてもよい。また、高分子材料をバインダとして各層を形成することもできる。この目的に使用される高分子材料としては、特に限定されるものではないが、例えばポリメチルメタクリレート、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリスルホン、ポリフェニレンオキサ이드が挙げられる。

【0067】

上記の各層に用いられる発光材料、ホール輸送材料および電子輸送材料の成膜は、特に限定されることはないが、抵抗加熱蒸着法、電子ビーム蒸着法、スパッタリング法、コー

50

ティング法、溶液塗布法などの方法により行うことが可能で、低分子化合物の場合は主として抵抗加熱蒸着および電子ビーム蒸着が用いられ、高分子材料の場合は主にコーティング法が用いられることが多い。

【0068】

本発明に係る有機発光素子の陽極材料としては、特に限定されることはないが、ITO（酸化インジウムスズ）、酸化錫、酸化亜鉛、ポリチオフェン、ポリピロール、ポリアニリンなどの導電性高分子などの既知の透明導電材料が使用できる。この透明導電材料による電極の表面抵抗は $1 \sim 50 \Omega / \square$ （オーム/スクエアー）であることが好ましい。これらの陽極材料の成膜方法としては、特に限定されることはないが、電子ビーム蒸着法、スパッタリング法、化学反応法、コーティング法などを用いることができる。陽極の厚さは $50 \sim 300 \text{ nm}$ が好ましい。

10

【0069】

また、陽極とホール輸送層または陽極に隣接して積層される有機層の間に、ホール注入に対する注入障壁を緩和する目的でバッファ層が挿入されていてもよい。バッファ層としては、特に限定されることはないが、銅フタロシアニンなどの既知の材料が用いられる。

【0070】

本発明に係る有機発光素子の陰極材料としては、特に限定されることはないが、Al、MgAg合金、Li、Csなどのアルカリ金属、Ca、Baなどのアルカリ土類金属、AlCaなどのAlとアルカリ金属の合金などの既知の陰極材料が使用できる。これらの陰極材料の成膜方法としては、特に限定されることはないが、抵抗加熱蒸着法、電子ビーム蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法などを用いることができる。陰極の厚さは $10 \text{ nm} \sim 1 \mu\text{m}$ が好ましく、 $50 \sim 500 \text{ nm}$ が更に好ましい。但し、陰極としてアルカリ金属やアルカリ土類金属などの活性の高い金属を使用する場合には、陰極の厚さとして $0.1 \sim 100 \text{ nm}$ が好ましく、 $0.5 \sim 50 \text{ nm}$ が更に好ましい。また、この場合には、これらの陰極金属を保護する目的で、この上に更に大気に対して安定な金属層が積層される。この目的で、Al、Ag、Au、Pt、Cu、Ni、Crなどの金属が用いられる。その厚さは $10 \text{ nm} \sim 1 \mu\text{m}$ が好ましく、 $50 \sim 500 \text{ nm}$ が更に好ましい。

20

【0071】

また、陰極と、電子輸送層または陰極に隣接して積層される有機層との間に、電子注入効率を向上させる目的で、厚さ $0.1 \sim 10 \text{ nm}$ の絶縁層が挿入されていてもよい。絶縁層としては、特に限定されることはないが、例えばフッ化リチウム、フッ化マグネシウム、酸化マグネシウム、アルミナなどの既知の陰極材料が使用できる。

30

【0072】

また、発光層の陰極側に隣接して、ホールが発光層を通過することを抑え、発光層内で電子と効率よく再結合させる目的で、ホール・ブロック層が設けられていてもよい。これらの材料としては、特に限定されることはないが、トリアゾール誘導体やオキサジアゾール誘導体などの既知の材料が用いられる。

【0073】

本発明に係る有機高分子発光素子の基板としては、発光材料の発光波長に対して透明な絶縁性基板が使用でき、特に限定されることはないが、ガラスのほか、PET（ポリエチレンテレフタレート）やポリカーボネートを始めとする透明プラスチックなどの既知の材料が使用できる。

40

【0074】

本発明の有機高分子発光素子は、既知の方法でマトリックス方式またはセグメント方式による画素を構成することができ、また、画素を形成せずにバックライトとして用いることもできる。

【実施例】

【0075】

以下に本発明について代表的な例を示し、更に具体的に説明するが、本発明は何らこれらに限定されるものではない。本発明の有機高分子発光素子材料は高分子材料であるが、

50

重合性金錯体を含む重合可能な組成物の重合プロセスを同一としたため、最初に重合性金錯体の合成を例示し、引き続きそれらの化合物を用いた重合体の合成例をまとめた。

【 0 0 7 6 】

下記の例において分析に使用した装置は下記の通りである。また試薬類は特に断らない限り、市販品（特級）を精製することなく使用した。

1) 元素分析装置

LECO社製 CHNS - 932 型。

2) GPC 測定（分子量測定）

カラム：Shodex KF - G + KF 804 L + KF 802 + KF 801、

溶離液：テトラヒドロフラン（THF）、

温度：40、

検出器：RI（Shodex RI - 71）。

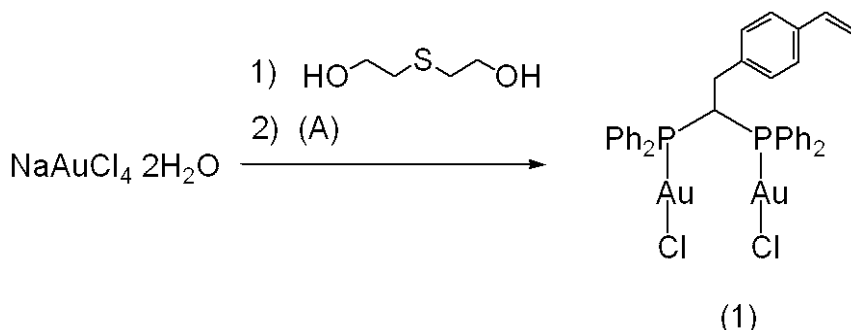
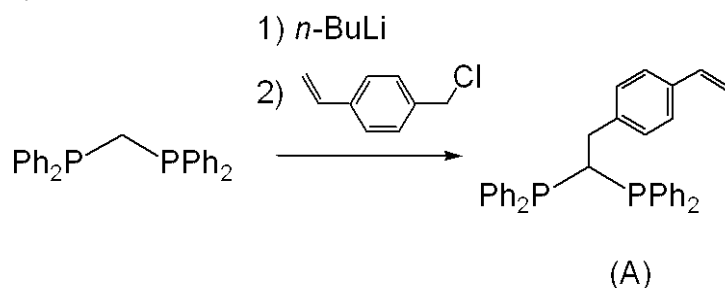
3) ICP 元素分析

島津製作所製 ICP S 8000。

【 0 0 7 7 】

実施例 1：重合性金錯体 1 の合成

【 化 1 7 】



塩化金（III）酸ナトリウムをチオジグリコールと反応させ、引き続き重合性官能基を有するビス（ジフェニルホスフィノ）メタンを反応させることによって重合性金錯体 1 を合成した。即ち、ビス（ジフェニルホスフィノ）メタン 2.0 g（5.2 mmol）に 20 ml のテトラヒドロフラン（以下 THF と略す）を加え、氷冷しながら *n*-ブチルリチウムの 1.6 M ヘキサン溶液 3.5 ml（5.6 mmol）を滴下した。得られたスラリーにテトラクロロ銅（II）酸リチウム 10 mg（0.05 mmol）の THF 溶液を加えた後、塩化 4-ビニルベンジル 0.85 g（5.6 mmol）の 10 ml THF 溶液を滴下し、室温で 3 時間撹拌した。次に減圧で溶媒を留去し、ジクロロメタンで有機物を抽出後、減圧乾燥した。得られた固体をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（溶出液：ジクロロメタン）で精製し、減圧乾燥することによって化合物 A 1.2 g（2.4 mmol）を無色の固体として得た。

次いで塩化金（III）酸ナトリウム二水和物 0.40 g（1.0 mmol）の水 5 ml - メタノール 7.5 ml 溶液を氷冷し、チオジグリコール 0.37 g（3.0 mmol）の 5 ml メタノール溶液を加えた。次にこの溶液に化合物 A 0.25 g（0.50 mmol）のクロロホルム 5 ml - メタノール 5 ml 溶液を加えて室温で 2 時間撹拌した。生成した

無色沈殿を濾取し、メタノールで洗浄後、減圧乾燥した。得られた無色固体をジクロロメタン-メタノール混合溶液中から再結晶することにより、目的とする重合性金錯体 1 0.25 g (0.33 mmol) を無色の固体として得た。同定はCHN元素分析、質量分析で行った。

計算値 ($C_{34}H_{30}AuCl_2P_2$ として) : C 42.30、H 3.13

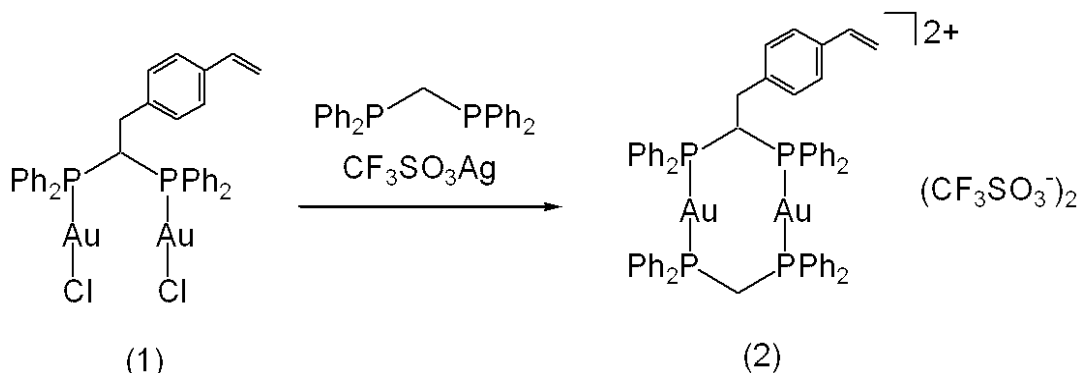
実測値 : C 42.57、H 3.10

質量分析 (FAB+) : 964 (M^+)

【0078】

実施例2：重合性金錯体2の合成

【化18】



重合性金錯体 1 とビス (ジフェニルホスフィノ) メタンの反応によって重合性金錯体 2 を合成した。即ち、金錯体 1 150 mg (0.20 mmol) を 10 ml のジクロロメタンに溶解し、ビス (ジフェニルホスフィノ) メタン 77 mg (0.20 mmol) とトリフルオロメタンスルホン酸銀 100 mg (0.39 mmol) を加えて室温で 2 時間攪拌した。得られた反応混合物から減圧で溶媒を留去し、ジクロロメタンで抽出後、減圧乾燥した。残渣を少量のジクロロメタンに溶解してさらにメタノールを加え、濃縮することによって得られた結晶を濾取して乾燥することにより目的とする重合性金錯体 2 118 mg (0.096 mmol) を得た。同定はCHN元素分析、質量分析で行った。

計算値 ($C_{61}H_{52}Au_2F_6O_6P_4S_2$ として) : C 46.46、H 3.32

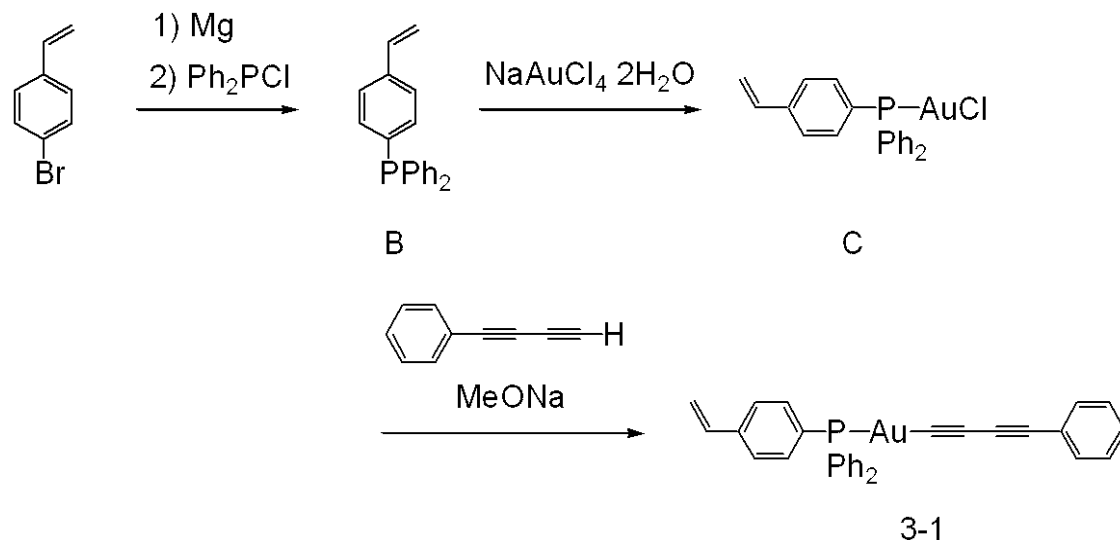
実測値 : C 46.83、H 3.59

質量分析 (FAB+) : 639 (M^{2+})

【0079】

実施例3：重合性金錯体3-1の合成

【化19】



塩化金 (III) 酸ナトリウムと重合性官能基を有するトリフェニルホスフィンの反応によって得られた金錯体に、公知の方法 (P. Cadot, W. Chodkiewicz

10

20

30

40

50

，“Chemistry of Acetylenes”，H．G．Viehe，Ed．，Marcel Dekker，New York（1969）により合成したフェニルブタジンを反応させることによって重合性金錯体 3 - 1 を合成した。即ち、マグネシウム 341 mg（14 mmol）に 20 ml の脱水 THF を加え、2.70 g の 4 - ブロモスチレン（15 mmol）の 10 ml THF 溶液を滴下してグリニャール（Grignard）試薬を調製した。得られた溶液にクロロジフェニルホスフィン 2.50 g（11 mmol）の 10 ml THF 溶液を滴下し、室温で 1.5 時間撹拌した。減圧で溶媒を留去した後、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、ヘキサン溶液から再結晶させることによって（4 - ビニルフェニル）ジフェニルホスフィン（化合物 B）2.30 g（8.3 mmol）を得た。

10

次いで塩化金（III）酸ナトリウム二水和物 250 mg（0.63 mmol）を 2.5 ml のアセトンと 2.5 ml のエタノールの混合溶媒中に溶解し、化合物 B 360 mg（1.25 mmol）の 5 ml クロロホルム溶液を加えて室温で 15 分間撹拌した。生じた沈殿をガラスフィルターで濾別し、得られた溶液を - 20℃ に冷却することによって金錯体 C 254 mg（0.49 mmol）を得た。

次いで金錯体 C 100 mg（0.19 mmol）を 5 ml のメタノールに懸濁させ、フェニルブタジーン 30 mg（0.24 mmol）とナトリウムメトキシド 15 mg（0.28 mmol）を加えて室温で 16 時間撹拌した。減圧で溶媒を留去後、少量のジエチルエーテルを加えてガラスフィルターに通し、得られた溶液から再び減圧で溶媒を留去した。残渣をシリカゲルのカラムクロマトグラフィーで精製し、減圧乾燥することによって目的とする重合性金錯体 3 - 1 79 mg（0.13 mmol）を得た。同定は C H N 元素分析、質量分析で行った。

20

計算値（ $C_{30}H_{22}AuP$ として）： C 59.03、H 3.63

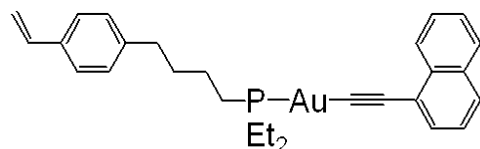
実測値： C 58.88、H 3.59

質量分析（FAB+）： 610（ M^+ ）

【0080】

実施例 4：重合性金錯体 3 - 2 の合成

【化 20】



30

(3-2)

4 - ブロモスチレンの代わりに 4 - （4 - ブロモブチル）スチレンを用い、クロロジフェニルホスフィンの代わりにクロロジエチルホスフィンを用い、フェニルブタジンの代わりに 1 - エチルナフタレンを用いて重合性金錯体 3 - 1 の合成と同様な操作により重合性金錯体 3 - 2 を合成した。同定は C H N 元素分析、質量分析で行った。

計算値（ $C_{28}H_{32}AuP$ として）： C 56.38、H 5.41

実測値： C 55.91、H 5.76

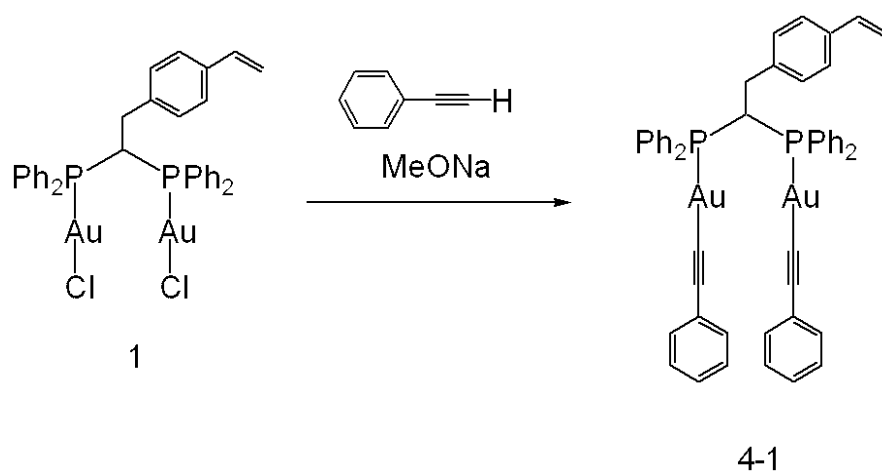
質量分析（FAB+）： 596（ M^+ ）

40

【0081】

実施例 5：重合性金錯体 4 - 1 の合成

【化 2 1】



10

重合性金錯体 1 とフェニルアセチレンの反応によって重合性金錯体 4 - 1 を合成した。即ち、重合性金錯体 1 103 mg (0.11 mmol) を 5 ml のメタノール中に懸濁させ、フェニルアセチレン 25 mg (0.24 mmol) とナトリウムメトキシド 15 mg (0.28 mmol) を加えて室温で 24 時間撹拌した。減圧で溶媒を留去後、少量のジエチルエーテルを加えてガラスフィルターに通し、得られた溶液から再び減圧で溶媒を留去した。残渣をシリカゲルのカラムクロマトグラフィーで精製し、減圧乾燥することによって目的とする重合性金錯体 4 - 1 60 mg (0.055 mmol) を得た。同定は C H N 元素分析、質量分析で行った。

20

計算値 (C₅₀H₄₀Au₂P₂として) : C 54.76、H 3.68

実測値 : C 55.02、H 3.55

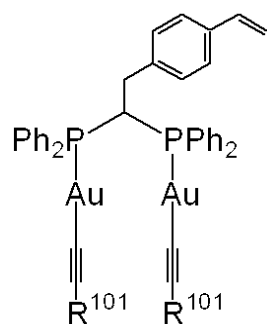
質量分析 (FAB+) : 1096 (M⁺)

【0082】

実施例 6 ~ 9 : 重合性金錯体 4 - 2 ~ 4 - 5 の合成

フェニルアセチレンの代わりにアルキン H (C₂)_nR¹⁰¹を用いて重合性金錯体 4 - 1 の合成と同様な操作により重合性金錯体 4 - 2 ~ 4 - 5 を合成した。

【化 2 2】



30

【表 1】

表 1

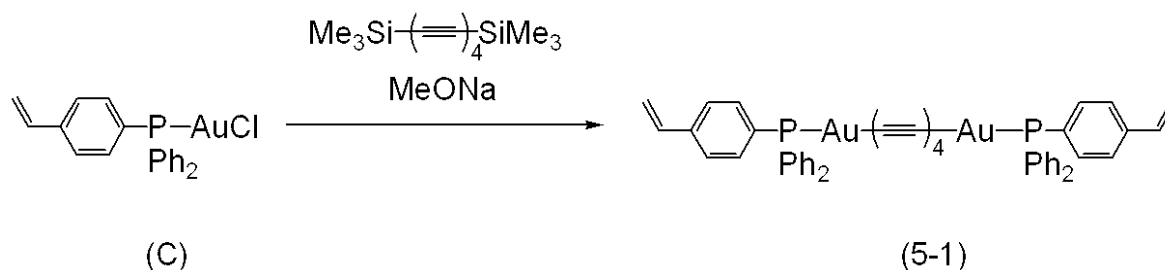
実施例	化合物	R ¹⁰¹	n	元素分析値(%)		質量分析値
				C _{obs} (C _{calcd})	H _{obs} (H _{calcd})	
6	(4)-2	C ₆ H ₄ -C ₆ H ₅	1	59.62(59.83)	3.87(3.55)	1248(M ⁺)
7	(4)-3	C ₆ H ₄ -OMe	2	55.83(55.61)	3.68(3.19)	1204(M ⁺)
8	(4)-4	COOMe	1	47.56(47.49)	3.42(3.07)	1060(M ⁺)
9	(4)-5	<i>t</i> -Bu	2	54.36(54.58)	4.38(4.75)	1104(M ⁺)

10

【0083】

実施例 10：重合性金錯体 5 - 1 の合成

【化 2 3】



20

重合性官能基を有する金錯体 C と公知の方法 (P. Cadot, W. Chodkiewicz, "Chemistry of Acetylenes", H. G. Viehe, Ed., Marcel Dekker, New York (1969)) により合成したビス(トリメチルシリル)オクタテトラインの反応によって重合性金錯体 5 - 1 を合成した。即ち、金錯体 C 98 mg (0.19 mmol) を 10 ml のメタノールに懸濁させ、14 mg のナトリウムメトキシド (0.26 mmol) と 24 mg のビス(トリメチルシリル)オクタテトライン (0.099 mmol) を加えて室温で 8 時間撹拌した。精製した褐色の沈殿をガラスフィルターで濾取し、メタノールで洗浄後、減圧乾燥することによって目的とする重合性金錯体 5 - 1 49 mg (0.046 mmol) を得た。同定は CHN 元素分析、質量分析で行った。

30

計算値 (C₄₈H₃₄Au₂P₂として) : C 54.05、H 3.21

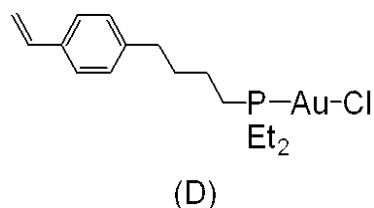
実測値 : C 54.47、H 3.03

質量分析 (FAB+) : 1066 (M⁺)

【0084】

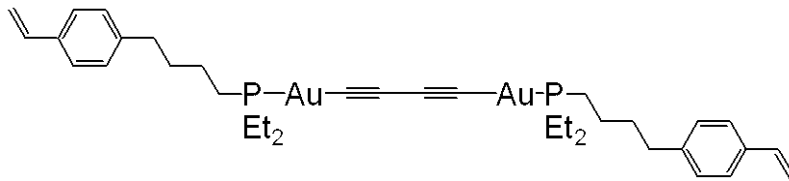
実施例 11：重合性金錯体 5 - 2 の合成

【化 2 4】



40

【化 2 5】



(5-2)

重合性官能基を有する金錯体 (C) の代わりに実施例 4 で合成した重合性金錯体 (D) を用い、ビス (トリメチルシリル) オクタテトラインの代わりにビス (トリメチルシリル) ブタジーンを用いて重合性金錯体 5 - 1 と同様な操作により重合性金錯体 5 - 2 を合成した。同定は C H N 元素分析、質量分析で行った。

計算値 (C₃₆H₅₀Au₂P₂として) : C 46.06、H 5.37

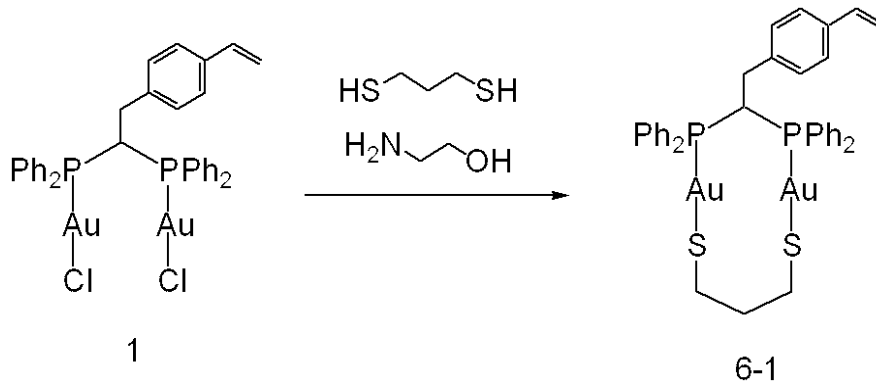
実測値 : C 45.71、H 5.80

質量分析 (FAB+) : 938 (M⁺)

【0085】

実施例 12 : 重合性金錯体 6 - 1 の合成

【化 2 6】



重合性金錯体 1 と 1,3 - プロパンジチオール の反応によって重合性金錯体 6 - 1 を合成した。即ち、重合性金錯体 1 131 mg (0.14 mmol) を 10 ml のジクロロメタンに溶解し、15 mg の 1,3 - プロパンジチオール (0.14 mmol) と 17 mg のエタノールアミン (0.28 mmol) の 2 ml エタノール溶液を加えて室温で 2 時間攪拌した。得られた反応混合物から減圧で溶媒を留去し、クロロホルム - メタノール混合溶媒から再結晶することにより目的とする重合性金錯体 6 - 1 75 mg (0.075 mmol) を薄黄色の固体として得た。同定は C H N 元素分析、質量分析で行った。

計算値 (C₃₇H₃₆Au₂P₂S₂として) : C 44.41、H 3.63

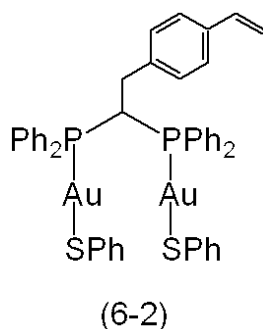
実測値 : C 44.25、H 3.88

質量分析 (FAB+) : 1000 (M⁺)

【0086】

実施例 13 : 重合性金錯体 6 - 2 の合成

【化 2 7】



(6-2)

10

20

30

40

50

1, 3 - プロパンジチオール代わりにベンゼンチオールを用いて重合性金錯体 6 - 1 と同様な操作により重合性金錯体 6 - 2 を合成した。同定は C H N 元素分析、質量分析で行った。

計算値 (C₄₆H₄₀Au₂P₂S₂として) : C 49.65、H 3.62

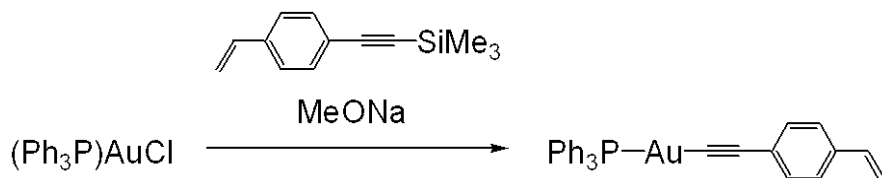
実測値 : C 49.23、H 3.29

質量分析 (FAB+) : 1112 (M⁺)

【0087】

実施例 14 : 重合性金錯体 7 の合成

【化28】



(7)

公知の方法 (C. A. McAuliffe et al., J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1730 (1979)) に従って合成したクロロ (トリフェニルホスフィン) 金 (I) と公知の方法 (A. Hirao et al., Macromolecules, 26, 6985 (1993)) により合成した 4 - (トリメチルシリルエチニル) スチレンの反応によって重合性金錯体 7 を合成した。即ち、クロロ (トリフェニルホスフィン) 金 (I) 100 mg (0.20 mmol) を 5 ml のメタノール中に懸濁させ、45 mg の 4 - (トリメチルシリルエチニル) スチレン (0.22 mmol) と 15 mg のナトリウムメトキシド (0.28 mmol) を加えて室温で 24 時間撹拌した。減圧で溶媒を留去後、少量のジエチルエーテルを加えてガラスフィルターに通し、得られた溶液から再び減圧で溶媒を留去した。残渣をシリカゲルのカラムクロマトグラフィーで精製し、減圧乾燥することによって目的とする重合性金錯体 7 72 mg (0.12 mmol) を得た。同定は C H N 元素分析、質量分析で行った。

計算値 (C₂₈H₂₂AuPとして) : C 57.35、H 3.78

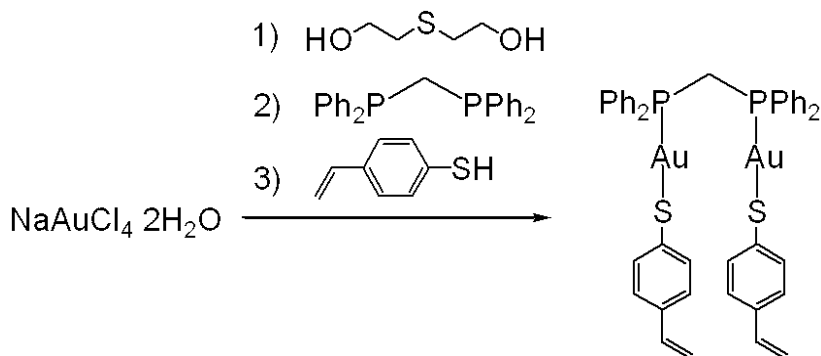
実測値 : C 56.94、H 3.45

質量分析 (FAB+) : 586 (M⁺)

【0088】

実施例 15 : 重合性金錯体 8 の合成

【化29】



(8)

塩化金酸ナトリウムとジオジグリコールの反応によって得られる金錯体と公知の方法 (Y. Choji et al., Macromolecules, 32, 7732 (1999)) により合成した 4 - ビニルベンゼンチオール の反応によって重合性金錯体 8 を合成した。即ち、塩化金 (III) 酸ナトリウム二水和物 600 mg (1.5 mmol) の水 5

10

20

30

40

50

ml - メタノール 7.5 ml 溶液を氷冷し、チオジグリコール 0.55 g (4.5 mmol) の 5 ml メタノール溶液を加えた。次にこの溶液にビス(ジフェニルホスフィノ)メタン 288 mg (0.75 mmol) のクロロホルム 5 ml - メタノール 5 ml 溶液を加えて室温で 2 時間撹拌した。生成した無色沈殿を濾取し、メタノールで洗浄後、減圧乾燥した。得られた無色固体を 15 ml のジクロロメタンに溶解し、79 mg の 4 - ビニルベンゼンチオール (0.58 mmol) と 35 mg のエタノールアミン (0.58 mmol) の 2 ml エタノール溶液を加えて室温で 2 時間撹拌した。得られた反応混合物から減圧で溶媒を留去し、残渣をエタノールに再溶解して濾過した。濾液から減圧で溶媒を留去し、クロロホルム - メタノール混合溶液から再結晶することによって目的とする重合性金錯体 8175 mg (0.17 mmol) を得た。同定は C H N 元素分析、質量分析で行った。

10

計算値 (C₄₁H₃₆Au₂P₂S₂として): C 46.96、H 3.46

実測値: C 47.22、H 3.44

質量分析 (FAB+) : 1048 (M⁺)

【0089】

実施例 16 ~ 30 : 重合性金錯体 - N - ビニルカルバゾール共重合体の合成

重合性金錯体 1 ~ 8 と N - ビニルカルバゾールを共重合することによって、それぞれ有機発光素子材料として有用な発光機能とホール輸送機能を有する高分子 9 ~ 23 を合成した。即ち、N - ビニルカルバゾール 1.55 g (8.0 mmol)、重合性金錯体 0.080 mmol、AIBN 13 mg (0.08 mmol) を脱水トルエン 40 ml に溶解させ、さらに 1 時間アルゴンを吹き込んだ。この溶液を 80 °C まで昇温し、重合反応を開始させ、そのまま 8 時間撹拌した。反応液を室温にまで冷却後、メタノール 250 ml 中に滴下して重合物を沈殿させ、濾過により回収した。さらに回収した重合物をクロロホルム 25 ml に溶解させ、この溶液をメタノール 250 ml 中に滴下して再沈殿させることにより精製した後、60 °C で 12 時間真空乾燥させることにより目的物である共重合体を得た。回収率、平均分子量、分子量分布、金錯体含有量を表 2 に示す。

20

【0090】

【表 2】

表 2

実施例	重合性 金錯体	重合体	回収率 (%)	Mn	Mw	Mn/Mw	金錯体 含有量 (mol%)
16	1	9	68	6300	14100	2.24	1.04
17	2	10	65	6900	18800	2.72	0.56
18	3-1	11	72	4500	9600	2.13	0.91
19	3-2	12	66	8500	20700	2.44	0.89
20	4-1	13	75	5900	14100	2.39	1.04
21	4-2	14	61	7000	16800	2.40	0.77
22	4-3	15	70	7500	15500	2.07	0.81
23	4-4	16	68	8100	17900	2.21	0.79
24	4-5	17	65	6500	18000	2.77	0.65
25	5-1	18	47	12100	31000	2.56	1.11
26	5-2	19	52	11600	40300	3.47	1.20
27	6-1	20	70	4100	14900	3.63	0.89
28	6-2	21	68	6500	14100	2.17	0.90
29	7	22	42	6500	16200	2.49	1.18
30	8	23	51	20400	48800	2.39	1.07

Mn:数平均分子量 Mw:重量平均分子量

【0091】

実施例 31～33：有機発光素子の作製、評価

25mm角のガラス基板の一方の面に、陽極となる幅4mmの2本のITO電極がストライプ状に形成されたITO（酸化インジウム錫）付き基板（ニッポ電機、Nippo Electric Co., LTD.）を用いて有機発光素子を作製した。はじめに、上記ITO付き基板のITO（陽極）上に、ポリ（3,4-エチレンジオキシチオフェン）・ポリスチレンスルホン酸（バイエル社製、商品名「バイترونP」）をスピンコート法により、回転数3500rpm、塗布時間40秒の条件で塗布した後、真空乾燥器で減圧下、60℃で2時間乾燥を行い、陽極バッファ層を形成した。得られた陽極バッファ層の膜厚は約50nmであった。次に、発光材料、電子輸送材料を含む層を形成するための塗布溶液を調製した。表3に示す発光材料を21.0mg、電子輸送材料として2-（4-ピフェニル）-5-（4-tert-ブチルフェニル）-1,3,4-オキサジアゾール（PBD）（東京化成工業製）9.0mgをクロロホルム（和光純薬工業製、特級）2970mgに溶解し、得られた溶液を孔径0.2μmのフィルターで濾過して塗布溶液とした。次に、陽極バッファ層上に、調製した塗布溶液をスピンコート法により、回転数3000rpm、塗布時間30秒の条件で塗布し、室温（25℃）にて30分間乾燥することにより、発光材料、電子輸送材料を含む層を形成した。得られた発光材料、電子輸送材料を含む層の膜厚は約100nmであった。次に発光材料、電子輸送材料を含む層を形成した基板を蒸着装置内に載置し、カルシウム、アルミニウムを重量比1：10の割合で共蒸着し、ストライプ状に配列された幅3mmの2本の陰極を陽極の延在方向に対して直交するように形成した。得られた陰極の膜厚は約50nmであった。最後に、アルゴン雰囲気中において、陽極と陰極とにリード線（配線）を取り付けて、縦4mm×横3mmの有機

発光素子を４個作製した。（株）アドバンテスト社製プログラマブル直流電圧／電流源ＴＲ６１４３を用いて上記有機ＥＬ素子に電圧を印加し発光させ、その発光輝度を（株）トプコン社製輝度計ＢＭ－８を用いて測定した。その結果、発光色、１５Ｖでの初期輝度は表３の如くなった（各発光材料を用いた素子４個の平均）。

【００９２】

【表３】

表 ３

実施例	重合体	発光色	15V初期輝度 (cd/m ²)
31	11	青色	35
32	18	赤色	20
33	20	緑色	65

10

【図面の簡単な説明】

【００９３】

【図１】本発明の有機高分子発光素子の断面図の例。

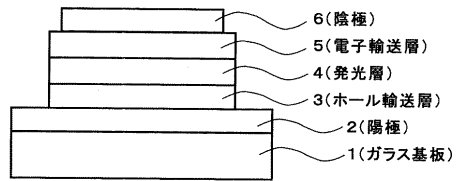
20

【符号の説明】

【００９４】

- １ ガラス基板
- ２ 陽極
- ３ ホール輸送層
- ４ 発光層
- ５ 電子輸送層
- ６ 陰極

【図 1】



フロントページの続き

(72)発明者 白根 浩朗

千葉県千葉市緑区大野台1丁目1番1号 昭和電工株式会社 研究開発センター内

審査官 木村 伸也

(56)参考文献 欧州特許出願公開第01245659(E P, A1)

国際公開第03/018653(WO, A1)

特開2003-073480(J P, A)

特開2003-073666(J P, A)

M. J. Irwin et al., Luminescent Gold(I) Acetylides: From Model Compounds to Polymers, Organometallics, 1997年, Vol.16, No.15, p.3541-3547

V. W.-W. Yam et al., "Synthesis, Characterization, Structure and Luminescence Studies of Mono-, Di- and Trinuclear Gold(I) Phosphine Alkynyl Complexes", Journal of Organometallic Chemistry, 2003年 9月, Vol.681, p.196-209

V. W.-W. Yam et al., "Syntheses and Luminescence Studies of Mixed-Metal Gold(I)-Copper(I) and -Silver(I) Alkynyl Complexes. The "Turning-on" of Emission upon d10 Metal Ion Encapsulation", Dalton Transactions, 2003年 5月, p.1830-1835

(58)調査した分野(Int.Cl., D B名)

C09K 11/06 - 11/07

C08F 30/02

H01L 51/50 - 51/56

C A p l u s (S T N)

R E G I S T R Y (S T N)

专利名称(译)	具有金络合物结构的有机聚合物发光器件材料和有机聚合物发光器件		
公开(公告)号	JP4666338B2	公开(公告)日	2011-04-06
申请号	JP2004132324	申请日	2004-04-28
[标]申请(专利权)人(译)	昭和电工株式会社		
申请(专利权)人(译)	昭和电工株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	昭和电工株式会社		
[标]发明人	高橋良明 田口勇 白根浩朗		
发明人	高橋 良明 田口 勇 白根 浩朗		
IPC分类号	C09K11/06 C08F30/02 H01L51/50 H05B33/14		
FI分类号	C09K11/06.680 C08F30/02 H05B33/14.B		
F-TERM分类号	3K007/AB03 3K007/AB04 3K007/DB03 3K007/FA01 3K107/AA01 3K107/BB02 3K107/BB03 3K107/BB06 3K107/CC04 3K107/CC09 3K107/CC42 3K107/CC45 3K107/DD60 3K107/DD63 3K107/DD64 3K107/DD67 3K107/FF18 4J100/AB07P 4J100/BA62P 4J100/BA69P		
代理人(译)	大家 邦久 林 淳		
审查员(译)	木村慎也		
优先权	2003125777 2003-04-30 JP		
其他公开文献	JP2004346312A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

要解决的问题：提供一种具有高发光效率的聚合物磷光发光材料，能够制成具有大面积，能够大量生产的聚合物磷光发光材料，并且可用于多色和白色发光有机EL元件。ŽSOLUTION：该有机聚合物发光元件材料具有作为其侧链或交联基团的一部分的金络合物的结构，其中式（5）和（8）（式中的符号各自在说明书中定义）各自作为金络合物的结构举例说明。有机聚合物发光元件在其发光层中含有有机聚合物发光元件材料。Ž

